

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年2月20日 (20.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/014247 A1

- (51) 国際特許分類: C09J 157/00, A61K 9/70, 47/32 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小原 実 (KO-HARA, Minoru) [JP/JP]; 〒618-0091 京都府 乙訓郡 大山崎町 円明寺西庭寺2-30 Kyoto (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/08153
- (22) 国際出願日: 2002年8月8日 (08.08.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-278905 2001年8月10日 (10.08.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 有限会社
コスメディ (COSMED, CO., LTD.) [JP/JP]; 〒607-8161
京都府 京都市 山科区柳辻中在寮町10 ラール山科ス
カイハイ210 Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE FOR THE SKIN AND TAPES OR SHEETS FOR THE SKIN MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: 皮膚用粘着剤及びそれを用いた皮膚用テープ又はシート

(57) Abstract: The invention provides a pressure-sensitive adhesive for the skin excellent in pressure-sensitive adhesiveness to the human skin and repeatability therefrom, which does not cause the horny layer to be torn away in peeling and is lowly irritant to the skin; and tapes or sheets made by using the same. The pressure-sensitive adhesive is characterized by comprising (a) 100 parts by weight of a copolymer which is prepared from an olefinic macromonomer and a vinyl monomer and whose molecular weight (in terms of polystyrene and as determined by gel permeation chromatography (GPC)) has a two-peak distribution (with the proviso that when the copolymer is to be post-cured, the distribution is one as determined before the post cure) and (b) 20 to 250 parts by weight of a softener which is compatible with the copolymer and liquid or pasty at room temperature and has a boiling point of 250 °C or above (with the proviso that when the content of the softener (b) exceeds 80 parts by weight, the copolymer must be post-cured).

[続きあり]

WO 03/014247 A1

BEST AVAILABLE COPY



(57) 要約:

本発明は、人皮膚に対して良好な粘着性および再剥離性を有し、剥離時に皮膚角質塗り等がなく、しかも皮膚に対して低刺激性である皮膚用粘着剤及びそれを用いたテープ又はシートを提供することにある。

本発明の皮膚用粘着剤は、(a) オレフィンマクロモノマーとビニルモノマーで構成され、その分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラム (GPC) によるポリスチレン換算〕の分布が2峰性を示す〔後架橋される場合は、架橋前の分子量の分布〕共重合体100重量部、及び(b) 該共重合体と相溶可能であり、沸点が250℃以上である常温で液状又はペースト状の軟化剤20～250重量部〔但し、80重量部を超える場合は該共重合体が後架橋されることが必須〕からなることを特徴とする。

明 細 書

皮膚用粘着剤及びそれを用いた皮膚用テープ又はシート

技術分野

本発明は、人皮膚に対して良好な粘着性および再剥離性を有し、かつ低刺激性である皮膚用粘着剤及びそれを用いた皮膚用テープ又はシートに関する。

背景技術

最近、医用粘着テープ（ドレッシングテープ、薬物含浸テープ）の分野では、皮膚へ何度も付着と剥離を繰り返して使用でき、かつ被着体を破損、汚染せずに皮膚刺激が小さく皮膚にやさしい製品に対するニーズが増えている。

このような粘着テープとしては、粘着力、タックの極めて小さい、いわゆる弱粘着型のアクリル系、ゴム系粘着剤等を基材に塗工したものや、微細な球状粘着剤を接着剤層を介して基材上に塗工したものがあるが、これらのものは被着体に貼付け後、経時的に粘着力が増加し、剥離操作が困難になるばかりでなく、粘着テープ自身および被着体を破損してしまったり、粘着剤が被着体上に残るなど汚染性の点においても問題を残している。

例えば、特許第2700835号、特許第3014188号、特開平11-289439号公報、特開平11-286664号公報等にはアクリル酸含有アクリル共重合体からなる再剥離型粘着剤が記載されている。

しかしながら、いずれの場合においても、貼付性、薬物安定性、皮膚刺激性などの医用粘着剤としての性能を満足するようなものとはなっていない。

一方、特開平10-251609号公報においては、アクリル系AB型ブロック共重合体からなる再剥離型粘着剤が記載されている。しかしながらアクリル系AB型ブロック共重合体の工業的製造には技術的課題が多く目的の皮膚用粘着剤を安価に製造することは困難である。

発明の要約

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、人皮膚に対して良好な粘着性および再剥離性を有し、剥離時に皮膚角質残り等がなく、しかも皮膚に対して低刺激性である皮膚用粘着剤及びそれを用いたテープ又はシートを提供することにある。

本発明の皮膚用粘着剤は、(a) オレフィンマクロモノマーとビニルモノマーで構成され、その分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラム (GPC) によるポリスチレン換算〕の分布が2峰性を示す（後架橋される場合は、架橋前の分子量の分布）共重合体100重量部、及び(b) 該共重合体と相溶可能であり、沸点が250℃以上である常温で液状又はペースト状の軟化剤20～250重量部（但し、80重量部を超える場合は該共重合体が後架橋されることが必須）からなることを特徴とする。

本発明の皮膚用粘着テープ又はシートは、上記粘着剤を基材の少なくとも片面に設けてなることを特徴とする。また、本発明の特定の局面では、上記粘着剤中に皮膚有価成分が添加される。

発明の詳細な開示

以下に本発明を詳述する。

本発明の皮膚用粘着剤は、(a) オレフィンマクロモノマーとビニルモノマーで構成され、その分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラム (GPC) によるポリスチレン換算〕の分布が2峰性を示す（後架橋される場合は、架橋前の分子量の分布）共重合体100重量部及び(b) 該共重合体と相溶可能であり、沸点が250℃以上である常温で液状又はペースト状の軟化剤20～250重量部（但し、80重量部を超える場合は該共重合体が後架橋されることが必須）からなることを特徴とする。

上記共重合体(a)を構成するオレフィンマクロモノマーとは、ラジカル重合性の不飽和二重結合で末端を修飾されたオレフィン重合体のことをいう。その種類としては、他の重合性単量体と共重合可能な二重結合を有し、かつ、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブチレン共

重合体等の一般的に示されるポリオレフィン構造を有する限り、特に限定されるものではない。

上記他の重合性単量体と共重合可能な二重結合としては、例えば、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、アリル基等が挙げられる。

上記オレフィンマクロマーの具体的な例としては、例えば、エチレン-ブチレン共重合体の末端がメタクリル酸メチルエステルで修飾された、商品名「KRATON LIQUID Polymer HPVM-1253」(Shell Chemical Company 社製)や、特開平5-194631号公報、特開平5-247119号公報、特開平6-32847号公報、特開平7-2928号公報などに開示されている、ポリプロピレン又はエチレン-プロピレンランダム共重合体の末端がメタクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステルで修飾された化合物等が挙げられる。

上記オレフィンマクロマーの含有量は、少なくなると軟化剤(b)の保持力が低下し、多くなると重合時にゲル化したり、得られる粘着剤の粘度が高くなって取扱が困難となるので、共重合体(a)中20~65重量%が好ましい。

上記共重合体(a)を構成するビニルモノマーとしては、例えば、アルキル基がブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、ステアシル等の直鎖アルキル基や2-エチルヘキシル等の分岐アルキル基などを有する、炭素数4~18のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル等の(メタ)アクリル酸アルコキシアリルエステル；(メタ)アクリルアミド類；(メタ)アクリロニトリル類などのアクリル系モノマー、N-ビニル-2-ピロリドン、メチルビニルピロリドン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられ、これらは単独で用いられてもよいし併用されてもよい。

併用するにあたっては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと、N-ビニル-2-ピロリドン、酢酸ビニル及び(メタ)アクリル酸アルコキシアリルエステルよりなる群から選ばれる少なくとも一種以上のモノマーとの組合せが好ましく、この場合、(メタ)アクリル酸アルキルエステルは粘着性調整のために、又その他のモノマーは皮膚有価物質の粘着剤への溶解性向上のために用いられる。

また、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸ブチル及び

アクリル酸 2-エチルヘキシルが好ましく、(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、アクリル酸メトキシエチルが好ましい。

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルの含有量は、少なくなると粘着剤の粘着力が低下し、多くなると凝集力が低下して粘着剤の再剥離性に悪影響を与えるので、共重合体(a)中20~40重量%が好ましい。

また、N-ビニル-2-ピロリドン、酢酸ビニル及び(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルよりなる群から選ばれる少なくとも一種以上のモノマーの含有量(併用の場合は合計含有量)は、少なくなると皮膚有価物質の粘着剤への溶解性が低下し、多くなると粘着剤の粘着力が低下するので、共重合体(a)中10~40重量%が好ましい。

本発明に使用される共重合体(a)を構成するビニルモノマーとして、官能基を有するビニルモノマーが、共重合体(a)を後架橋可能とすることを目的として、前記ビニルモノマーと併用されてもよい。

上記官能基を有するビニルモノマーとしては、例えば、水酸基、カルボキシル基、グリシジル基、メチロール基、アミノ基等の官能基を有するアクリル系モノマーが挙げられ、具体的例示としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル等の(メタ)アクリル酸とドロキシアルキルエステル；(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸グリシジルなどが挙げられ、これらは単独で用いられてもよいし併用されてもよく、アクリル酸2-ヒドロキシエチル及びアクリル酸が好適に使用される。

上記官能基を有するビニルモノマーの含有量は、少なくなると架橋が十分なされなくなり、多くなると粘着剤の粘着力が低下するので、共重合体(a)中0.5~25重量%が好ましく、より好ましくは0.8~20重量%である。

本発明の皮膚用粘着剤においては、前記軟化剤(b)の保持力を高めることを目的として、架橋剤が添加されてもよい。

上記架橋剤としては、アルミニウムアセチルアセトネート等の金属キレート化合物；テトラブチルチタネート等の金属アルコラート；アジボジクロライド等の酸塩化物；ジアミノヘキサン等のポリアミン、多官能性イソシアネート、メラミン樹脂などが挙げられる。

上記架橋剤含有量は、少なくなると架橋が十分になされなくなり、多くなると粘着剤の粘着力が低下するので、共重合体(a) 100重量部に対して0.01～2.0重量部添加されるのが好ましい。

本発明に使用される共重合体(a)の構成は以上の通りであるが、本発明においては、共重合体(a)の分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラム(GPC)によるポリスチレン換算〕の分布は2峰性を示すことが必要とされる(架橋される場合は、架橋前の分子量の分布)。

上記共重合体(a)の分子量の分布が2峰性を示さない場合は、粘着力と凝集力のバランスがくずれ、本発明の目的とする、皮膚に対する再剥離性と低刺激性が実現できなくなる。

上記共重合体(a)の分子量分布の2峰性に関しては、高分子量ピークが200,000～800,000が好ましく、低分子量ピークが2,000～7,000が好ましい。

この範囲を以外であると、本発明の目的とする、皮膚に対する再剥離性と低刺激性の実現が困難となる。

上記共重合体(a)の製造方法については、例えば、モノマーの混合物をトルエン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン等の溶剤に重合開始剤と共に溶解し、窒素雰囲気下で加熱する事により重合をすることにより、達成される。上記重合開始剤としては、アゾビスイソブチルニトリル等のアゾ化合物；過酸化ベンゾイル等の過酸化化物など公知のものが使用される。

また、本共重合体の重量平均分子量としては、200,000～2,000,000程度となる。

本発明に使用される軟化剤(b)は、人皮膚などの被着体に対して良好な粘着性および再剥離性を有し、剥離時に、皮膚角質塗り等のない特質を前記共重合体(a)に付与する目的で用いられるものである。

そして、その性状においては、上記共重合体と相溶可能であり、沸点が250℃以上(大気圧下)である常温で液状又はペースト状のものであれば特に限定されるものではなく、例えば、スクワレン、ラノリン等の油脂類；流動パラフィン等の炭化水素類；ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸イソトリデシル、ラ

ウリル酸エチル、N-メチルピロリドン、オレイン酸エチル、アジピン酸ジイソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸オクチル、イソオクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル、ジオクタン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、乳酸オクチルドデシル等の脂肪酸エステルなどが挙げられる。

これらは、単独で用いられてもよいし併用されてもよく、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、オレイン酸エチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、イソオクタン酸セチル、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル、ジオクタン酸ネオペンチルグリコール、乳酸オクチルドデシル及びリンゴ酸ジイソステアリルよりなる群から選ばれる一種以上が好適に使用される。

上記軟化剤（b）の添加量は、少なくなると粘着剤の粘着力が強くなって再剥離の際の皮膚刺激性が増加し、多くなると凝集力が低下するので、共重合体（a）100重量部に対して20～250重量部であり、好ましくは30～150重量部である。但し、軟化剤（b）の添加量が80重量部を超える場合は、凝集力が低下して皮膚に対する汚染性が悪化するので、前述の架橋剤を使用して共重合体（a）を架橋させる必要がある。

本発明においては、粘着力、凝集力等の性能調整を目的として、本発明の粘着剤の性能を損なわない範囲内で必要に応じ粘着付与剤樹脂を添加して用いることができ、その添加量は、前記共重合体（a）100重量部に対して5～30重量部が好ましい。

粘着付与剤樹脂としては、例えば、一般に粘着剤に適用されている、ロジン、ロジンエステル樹脂、ポリテルペン樹脂、石油系樹脂等が挙げられる。

本発明の皮膚用粘着剤には、皮膚有価物質として、薬物、化粧品原料等が添加されてもよい。

上記皮膚有価物質としては、例えば、コルチコステロイド類、ケトプロフェン、ピロキシカム等の鎮痛消炎剤、抗高血圧剤、降圧利尿剤、麻酔剤、抗菌剤、抗真菌剤、ビタミン剤、冠血管拡張剤、抗ヒスタミン剤、エストラジオールなどの性ホルモン、脳循環改善剤、制吐剤、抗しわ剤、美白剤、保湿剤などが挙げられ

る。これらは、経皮吸収可能な物質であれば特に限定されるものではなく、その目的に応じて適宜使用され、その粘着剤中の存在形態は溶解状態であっても分散状態であってもよい。

但しそれらが水酸基、カルボキシル基を有する場合、前記官能基を有するビニルモノマーと反応しないように架橋方法を選択するのが好ましい。

本発明の皮膚用テープ又はシートの形態は特に限定されるものではないが、例えば、基材／粘着剤層、または基材／粘着剤層／剥離シートの順に積層したものが挙げられる。

上記皮膚用テープ又はシートの皮膚への接着力としては、例えば、ベークライト板への接着力に換算した場合、50～400 g / 25 mm幅程度の値を示すものが好ましい。

本発明の皮膚用テープ又はシートの製造法としては特に大きな制約はなく、例えば、前記共重合体(a)の重合液に、軟化剤(b)、必要に応じて、架橋剤、粘着付与剤、薬物、化粧品原料等を所定量添加し、撹拌混合して粘着剤塗工液を得る。また必要に応じて、例えば、酢酸エチル、トルエン等を加えて粘度調整を行って最終塗工液を調製する。このように調製した粘着剤塗工液を、剥離シート上に乾燥厚：0.01～0.2 mmに塗布し、加熱乾燥後、これを基材と貼合せ巻取ることにより製造する、という方法が一般的である。

上記基材としては、例えば、紙；不織布；ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン等のプラスチックフィルムなどが挙げられ、その他金属箔や、プラスチック製又はゴム製の発泡体などのシートあるいはテープ状のものが使用される。

上記剥離シートとしては、ベース基材にシリコーン処理等の離型処理を施したものが一般的に用いられ、例えば、ベース基材に、プラスチックフィルムとしてポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン等を使用したもの、あるいは、パルプを主体とする、上質紙、グラシン紙などを使用したものが挙げられる。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施例を示し、さらに具体的に説明するが、本発明はこれら実

施例のみに限定されるものではない。

なお、以下において、部は重量部を、%は重量%を意味する。

(実施例 1)

不活性ガス雰囲気下で、オレフィンマクロモノマー (Shell Chemical Company 社製、商品名:KRATON LIQUID Polymer HPVM-1253) 40 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 30 部、N-ビニル-2-ピロリドン 20 部及びアクリル酸 2-ヒドロキシエチル 10 部を 200 部の酢酸エチル中で 0.05 部のアゾビスイソブチロニトリルを開始剤として、70℃で 24 時間共重合させて粘着剤溶液を調製した。この溶液に、溶液中の固形分 100 部に対して軟化剤としてミリスチン酸イソプロピルを 30 部を添加して攪拌混合し、酢酸エチルをさらに加えて粘度調整を行なった。得られた粘稠溶液を 75 μm 厚のポリエチレンテレフタレート剥離シート上に乾燥後の厚みが 80 μm となるように塗布し、80℃で 20 分間乾燥して粘着剤シートを形成した。この粘着剤層面に基材として厚さ 40 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムを貼り合わせて皮膚用シートを作製した。

なお、生成した粘着剤溶液を用いて GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラム) にて、得られた共重合体の分子量の分布を測定したところ、明瞭な 2 峰性が観察された。高分子量ピークの分子量は 42.7 万であり、低分子量ピークの分子量は 3.300 であった。

分子量の測定の詳細は以下の通りであった。生成した粘着剤を固形分濃度 3.0mg/ml になるよう THF に溶解し試料溶液とした。装置は日本分析工業社製 LC-08 を使用し、カラムは島津製作所製 Shima-pack GPC-806, 843, 801 の 3 カラムを直列に接続して用いた。試料溶液を濾過して不溶分を除去し、300 μl をクロマトグラフに注入した。溶離液は THF を使用し流速は 1ml/分とした。検出は RI によって行い温度は 40℃であった。得られたクロマトグラムを標準ポリスチレンによって得られる時間-分子量換算線により換算し分子量分布、平均分子量を計算した。以下の実施例、比較例においても測定条件は同一であった。

(実施例 2)

実施例 1 において、ミリスチン酸イソプロピル (軟化剤) の量を 50 部とした

以外は、実施例 1 と同様にして皮膚用シートを作製した。

(実施例 3)

実施例 1 において、ミリスチン酸イソプロピル（軟化剤）の量を 70 部とした以外は、実施例 1 と同様にして皮膚用シートを作製した。

(実施例 4)

実施例 1 において、ミリスチン酸イソプロピル（軟化剤）30 部に代えてパルミチン酸イソプロピル 100 部を用い、粘着剤溶液に、さらに架橋剤として 0.2 部のテトラブチルチタネートを酢酸エチル溶液として添加した以外は、実施例 1 と同様にして皮膚用シートを作製した。

(実施例 5)

実施例 4 において、パルミチン酸イソプロピル（軟化剤）の量を 150 部とした以外は、実施例 1 と同様にして皮膚用シートを作製した。

(実施例 6)

実施例 4 において、パルミチン酸イソプロピル（軟化剤）の量を 200 部とした以外は、実施例 1 と同様にして皮膚用シートを作製した。

(比較例 1)

不活性ガス雰囲気下で、アクリル酸 2-エチルヘキシル 95 部及びアクリル酸 5 部を 200 部の酢酸エチル中で 0.05 部のアゾビスイソブチロニトリルを開始剤として、70℃で 24 時間共重合させて粘着剤溶液を調製した。この溶液に、溶液中の固形分 100 部に対して軟化剤としてミリスチン酸イソプロピルを 15 部を添加して攪拌混合し、酢酸エチルをさらに加えて粘度調整を行なった。得られた粘稠溶液を 75 μm 厚のポリエチレンテレフタレート剥離シート上に乾燥後の厚みが 80 μm となるように塗布し、80℃で 20 分間乾燥して粘着剤シートを形成した。この粘着剤層面に、基材として厚さ 40 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムを貼り合わせて皮膚用シートを作製した。

なお、生成した粘着剤溶液を用いて GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラム）にて、得られた共重合体の分子量の分布を測定したところ、分子量のピークは 1 つであり、そのピーク値は 32.7 万であった。

(比較例 2)

比較例 1 において、ミリスチン酸イソプロピル（軟化剤）の量を 50 部とした以外は、比較例 1 と同様にして皮膚用シートを作製した。

（比較例 3）

比較例 1 において、ミリスチン酸イソプロピル（軟化剤）の量を 70 部とした以外は、比較例 1 と同様にして皮膚用シートを作製した。

（比較例 4）

実施例 1 において、ミリスチン酸イソプロピル（軟化剤）30 部に代えてパルミチン酸イソプロピル 100 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして皮膚用シートを作製した。

（比較例 5）

比較例 4 において、パルミチン酸イソプロピル（軟化剤）の量を 150 部とした以外は、実施例 1 と同様にして皮膚用シートを作製した。

（比較例 6）

比較例 4 において、パルミチン酸イソプロピル（軟化剤）の量を 300 部としさらに架橋剤として 0.2 部のテトラブチルチタネートを酢酸エチル溶液として添加した以外は、実施例 1 と同様にして皮膚用シートを作製した。

（実施例 7）

実施例 1 において、ミリスチン酸イソプロピル（軟化剤）30 部に代えてオレイン酸エチル 50 部を用い、粘着剤溶液に、さらにロジン（粘着付与樹脂）10 部を添加した以外は、実施例 1 と同様にして皮膚用シートを作製した。

（比較例 7）

実施例 1 において、軟化剤をまったく含まない以外は、実施例 1 と同様にして皮膚用シートを得た。

（実施例 8）

不活性ガス雰囲気下で、オレフィンマクロモノマー（Shell Chemical Company 社製、商品名:KRATON LIQUID Polymer HPVM-1253）50 部、アクリル酸ブチル 23 部、アクリル酸メトキシエチル 26 部及びアクリル酸 1 部を 100 部の酢酸エチル中で 0.02 部の過酸化ベンゾイルを開始剤として、70℃で 24 時間共重合させて粘着剤溶液を調製した。この溶液に、溶液中の固形分 100 部に

対して軟化剤として乳酸オクチルドデシル 50 部、薬物としてエストラジオール 8 部を添加して攪拌混合し、酢酸エチルをさらに加えて粘度調整を行なった。

得られた粘着剤溶液を 75 μm 厚のポリエチレンテレフタレート剥離シート上に乾燥後の厚みが 80 μm となるように塗布し、80℃で20分間乾燥して粘着剤シートを形成した。この粘着剤層面に、基材として厚さ 40 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムを貼り合わせた後、40℃で2日間熟成して皮膚用シートを作製した。

なお、生成した粘着剤溶液を用いて GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラム）にて、得られた共重合体の分子量の分布を測定したところ、明瞭な 2 峰性が観察された。高分子量ピークの分子量は 52.4 万であり、低分子量ピークの分子量は 4,300 であった。

（実施例 9）

実施例 1 において、ミリスチン酸イソプロピルの量を 100 部とし、粘着剤溶液に、さらに架橋剤として 0.2 部のテトラブチルチタネートを酢酸エチル溶液として添加し、薬物としてケトプロフェン 20 部を添加した以外は、実施例 1 と同様にして皮膚用シートを得た。

（実施例 10）

不活性ガス雰囲気下で、オレフィンマクロモノマー（Shell Chemical Company 社製、商品名:KRATON LIQUID Polymer HPVM-1253）50 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 30 部、酢酸ビニル 18 部及びアクリル酸 2 部を 100 部の酢酸エチル中で 0.02 部の過酸化ベンゾイルを開始剤として、70℃で24時間共重合させて粘着剤溶液を調製した。この溶液に、溶液中の固形分 100 部に対して軟化剤としてリンゴ酸ジイソステアリル 50 部、薬物としてピロキシカム 5 部を添加して攪拌混合し、酢酸エチルをさらに加えて粘度調整を行なった。その後の操作は実施例 8 と同様にして皮膚用シートを得た。

なお、生成した粘着剤溶液を用いて GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラム）にて、得られた共重合体の分子量の分布を測定したところ、明瞭な 2 峰性が観察された。高分子量ピークの分子量は 41.2 万であり、低分子量ピークの分子量は 4,200 であった。

(実施例 11)

実施例 8 において、軟化剤として乳酸オクチルドデシル 50 部の代わりにイソオクタン酸セチル 100 部を添加しさらに架橋剤として多官能性イソシアネート（コロネート HL、日本ポリウレタン社製）を 1 部添加した以外は実施例 8 と同様にして皮膚用粘着シートを作成した。

(実施例 12)

不活性ガス雰囲気下で、オレフィンマクロモノマー（Shell Chemical Company 社製、商品名:KRATON LIQUID Polymer HPVM-1253）50 部、アクリル酸ドデシル 40 部、アクリル酸ステアシル 4 部、ビニルピロリドン 15 部、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル 10 部、及びアクリル酸 1 部を 150 部の酢酸エチル中で 0.02 部の過酸化ベンゾイルを開始剤として、70℃で 24 時間共重合させて粘着剤溶液を調製した。この溶液に、溶液中の固形分 100 部に対して軟化剤としてトリ 2-ヘキサン酸グリセリル 50 部、薬物としてピロキシカム 4 部を添加して攪拌混合し、酢酸エチルをさらに加えて粘度調整を行なった。その後の操作は実施例 8 と同様にして皮膚用シートを得た。

なお、生成した粘着剤溶液を用いて GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラム）にて、得られた共重合体の分子量の分布を測定したところ、明瞭な 2 峰性が観察された。高分子量ピークの分子量は 47.2 万であり、低分子量ピークの分子量は 4,200 であった。

(比較例 8)

スチレン-イソブレン樹脂（クレイトンポリマー・ジャパン社製、商品名：クレイトン 1107）100 部、水添ロジンエステル 100 部、流動パラフィン 30 部及びケトプロフェン 4 部を 500 部のトルエンに攪拌混合させて粘着剤溶液を得た。その後の操作は比較例 1 と同様にして皮膚用シートを得た。

(比較例 9)

不活性ガス雰囲気下で、オレフィンマクロモノマー（Shell Chemical Company 社製、商品名:KRATON LIQUID Polymer HPVM-1253）70 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 10 部及び N-ビニル-2-ピロリドン 20 部を 200 部の酢

酸エチル中で0.025部のアゾビスイソブチロニトリルを開始剤として、70℃で共重合を行った。重合開始5時間目から重合溶液のゲル化が始まり7時間後にはゲル化が激しく重合を中止した。

(比較例10)

不活性ガス雰囲気下で、オレフィンマクロモノマー (Shell Chemical Company 社製、商品名:KRATON LIQUID Polymer HPVM-1253) 15部、アクリル酸2-エチルヘキシル60部、N-ビニル-2-ピロリドン20部及びアクリル酸5部を200部の酢酸エチル中で0.025部のアゾビスイソブチロニトリルを開始剤として、70℃で24時間共重合させて粘着剤溶液を調製した。この溶液に、溶液中の固形分100部に対して軟化剤としてミリスチン酸イソプロピルを15部添加して攪拌混合し、酢酸エチルをさらに加えて粘度調整を行なった。その後の操作は実施例1と同様にして皮膚用シートを得た。

なお、生成した粘着剤溶液を用いてGPC (ゲルパーミエーションクロマトグラム) にて、得られた共重合体の分子量の分布を測定したところ、分子量のピークは1つであり、そのピーク値は58.3万であった。

(比較例11)

比較例10において、ミリスチン酸イソプロピル (軟化剤) の量を50部とした以外は、比較例10と同様にして皮膚用シートを作製した。

(比較例12)

比較例10において、ミリスチン酸イソプロピル (軟化剤) の量を70部とした以外は、比較例10と同様にして皮膚用シートを作製した。

〔評価〕

上記各実施例及び各比較例にて得た各皮膚用シートのサンプルを、40℃、75%の加湿条件下で2週間保存したのち、下記の試験を行なった。

(接着力試験) ベークライト板に幅25mmに切断した帯状の各テープサンプルを貼付し、荷重300gのローラーを1往復させて密着させた後、180度方向に300mm/分の速度で剥離し、その際の剥離力を測定した。得られた結果を表1に示す。

(再剥離試験) 新聞紙に幅25mmに切断した帯状の各テープサンプルを貼付し

、荷重 300 g のローラーを 1 往復させて密着させた後、180 度方向に 300 mm/分の速度で剥離し、その際の粘着剤による紙巻りの有無及び粘着剤層の凝集破壊の有無を確認した。得られた結果を表 1 に示す。

表 1

| サンプル | 軟化剤 | 添加量 (重量部) | 架橋の 有無 | 接着力 (g/25mm) | 再剥離試験 | |
|--------|---------|--------------|-----------|-----------------|-------|------|
| | | | | | 紙巻り | 凝集破壊 |
| 実施例 1 | IPM | 30 | 無 | 220 | なし | なし |
| 実施例 2 | IPM | 50 | 無 | 190 | なし | なし |
| 実施例 3 | IPM | 70 | 無 | 160 | なし | なし |
| 実施例 4 | IPP | 100 | 有 | 230 | なし | なし |
| 実施例 5 | IPP | 150 | 有 | 200 | なし | なし |
| 実施例 6 | IPP | 200 | 有 | 190 | なし | なし |
| 実施例 7 | EO | 50 | 無 | 250 | なし | なし |
| 実施例 8 | OL | 50 | 無 | 170 | なし | なし |
| 実施例 9 | IPM | 100 | 有 | 200 | なし | なし |
| 実施例 10 | SM | 50 | 無 | 130 | なし | なし |
| 実施例 11 | SO | 100 | 有 | 130 | なし | なし |
| 実施例 12 | GE | 50 | 無 | 100 | なし | なし |
| 比較例 1 | IPM | 15 | 無 | 1350 | あり | なし |
| 比較例 2 | IPM | 50 | 無 | * | # | あり |
| 比較例 3 | IPM | 70 | 無 | * | # | あり |
| 比較例 4 | IPP | 100 | 無 | * | # | あり |
| 比較例 5 | IPP | 150 | 無 | * | # | あり |
| 比較例 6 | IPP | 300 | 有 | 0 (※) | なし | なし |
| 比較例 7 | — | 0 | 無 | 890 | あり | なし |
| 比較例 8 | 流動パラフィン | 30 | 無 | 1250 | あり | なし |
| 比較例 10 | IPM | 15 | 無 | 1440 | あり | なし |
| 比較例 11 | IPM | 50 | 無 | * | # | あり |
| 比較例 12 | IPM | 70 | 無 | * | # | あり |

IPM(ミリスチン酸イソプロピル)、IPP(パルミチン酸イソプロピル)、

EO(オレイン酸エチル)、OL(乳酸オクチルドデシル)、

SM(リンゴ酸ジイソステアリル)、SO(イソオクタン酸セチル)

GE(トリ 2-エチルヘキサン酸グリセリル)

* 凝集破壊激しく測定不能

粘着剤が剥離時、紙に全面付着した。

※ IPP の表面ブリード激しく、被着体の汚染をも起こした。

比較例 2～6、11～12 のサンプルはいずれも凝集破壊するような柔らかい

粘着剤であり、皮膚に貼付するとはがす時皮膚に多量の粘着剤が残った。粘着剤として不適と判断しその後の皮膚刺激試験は実施しなかった。

(皮膚刺激性試験) 粘着剤シートを直径2.0 cmの円形に打ち抜いたサンプルをボランティア3名の上腕内部に貼り付け24時間経過後に剥離し、直後の皮膚刺激性を下記の評価基準によって求め平均値を算出した。得られた結果を表2に示す。

<評価基準>

0 : 皮膚刺激なし

1 : わずかに皮膚刺激有り

2 : 若干の皮膚刺激有り

3 : 皮膚刺激有り

4 : 強い皮膚刺激有り

表 2

| サンプル | 軟化剤 | 添加量 (重量部) | 皮膚刺激試験 結果 |
|--------|---------|--------------|--------------|
| 実施例 1 | IPM | 30 | 0.33 |
| 実施例 2 | IPM | 50 | 0.33 |
| 実施例 3 | IPM | 70 | 0.67 |
| 実施例 4 | IPP | 100 | 0.33 |
| 実施例 5 | IPP | 150 | 0.67 |
| 実施例 6 | IPP | 200 | 0.33 |
| 実施例 7 | EO | 50 | 0.67 |
| 実施例 8 | OL | 50 | 0.67 |
| 実施例 9 | IPM | 100 | 0.33 |
| 実施例 10 | SM | 50 | 0.33 |
| 実施例 11 | SO | 100 | 0.67 |
| 実施例 12 | GE | 50 | 0.33 |
| 比較例 1 | IPM | 15 | 1.67 |
| 比較例 7 | — | 0 | 1.33 |
| 比較例 8 | 流動パラフィン | 30 | 2.00 |
| 比較例 10 | IPM | 15 | 2.00 |

(薬物安定性試験)

薬物含浸粘着製剤シートを製造直後に直径2.0 cmの円形に打ち抜き、得られたパッチの重量を測定することによりパッチ内の理論的薬物含量を求めた。

次いで、各パッチを50 ccのエタノール中に入れて36°Cで24時間抽出し高速液体クロマトグラフ(HPLC)によりパッチ中の薬物含量を確認した。

得られた実験室的含有量／理論含有量を計算して薬物の安定性を評価した。

【 0 0 4 7 】

<HPLC 定量条件>

検出器：紫外吸光光度計（波長＝230～280）

カラム：内径4～8mm、長さ50～300mmのステンレス管にオクタデシルシリル化シリカゲルを充填したもの

カラム温度：40.0℃

移動相：

エストラジオール＝アセトニトリル：水（55：45、体積比）

ケトプロフェン＝アセトニトリル：水（pH3）（60：40、体積比）

ピロキシカム＝アセトニトリル：水（pH8）（42：58、体積比）

結果を表3に示す。

| サンプルバッチ | (実験的含有値)/(理論含有値) |
|---------|------------------|
| 実施例 8 | 0.96 |
| 実施例 9 | 0.94 |
| 実施例 10 | 0.98 |
| 実施例 11 | 0.94 |
| 実施例 12 | 0.97 |

全実施例において薬物含量低下は起こっておらず、薬物含有のための粘着剤として適当であることが分かる。

発明の効果

本発明の皮膚用粘着剤の構成は上述の通り、(a) オレフィンマクロモノマーとビニルモノマーで構成され、その分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラム（GPC）によるポリスチレン換算〕の分布が2峰性を示す（後架橋される場合は、架橋前の分子量の分布）共重合体100重量部、及び（b）該共重合体と相溶可能であり、沸点が250℃以上である常温で液状又はペースト状の軟化剤20～250重量部（但し、80重量部を超える場合は該共重合体が後架橋され

ることが必須) からなる粘着剤であるので、該粘着剤を適用し、皮膚用テープ又はシートに加工して使用すると被着体である皮膚等を傷つけることなく、良好な再剥離性を示す。

したがって、本発明の皮膚用テープ又はシートは、ドレッシングテープ、薬物含浸テープ、化粧品テープとして有用である。

請 求 の 範 囲

1. (a) オレフィンマクロモノマーとビニルモノマーで構成され、その分子量〔ゲルパーミエーションクロマトグラム（GPC）によるポリスチレン換算〕の分布が2峰性を示す（後架橋される場合は、架橋前の分子量の分布）共重合体100重量部、及び（b）該共重合体と相溶可能であり、沸点が250℃以上である常温で液状又はペースト状の軟化剤20～250重量部（但し、80重量部を超える場合は該共重合体が後架橋されることが必須）からなることを特徴とする皮膚用粘着剤。
2. 前記共重合体（a）の分子量分布において、高分子量ピークが200,000～800,000であり、低分子量ピークが2,000～7,000であることを特徴とする請求項1記載の皮膚用粘着剤。
3. 前記共重合体（a）中のオレフィンマクロモノマーの含有量が20～65重量％であることを特徴とする請求項1又は2記載の皮膚用粘着剤。
4. 前記共重合体（a）を構成するビニルモノマーが（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、N-ビニル-2-ピロリドン、酢酸ビニル及び（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルよりなる群から選ばれる少なくとも一種のモノマーとからなる混合モノマーであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の皮膚用粘着剤。
5. 請求項4記載の、（メタ）アクリル酸アルキルエステルがアクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、及びアクリル酸ステアрилよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルがアクリル酸メトキシエチルであることを特徴とする皮膚用粘着剤。
6. 前記共重合体（a）中、（メタ）アクリル酸アルキルエステルの含有量が20～40重量％であり、ビニルピロリドン、酢酸ビニル及び（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルよりなる群から選ばれる少なくとも一種以上のモノマーの含有量（併用の場合は合計含有量）が10～40重量％であることを特

徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の皮膚用粘着剤。

7. 前記共重合体 (a) を構成するビニルモノマーとして、官能基を有するビニルモノマーが共重合体 (a) 中に 0.1～25 重量%含有されていることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の皮膚用粘着剤。

8. 請求項 7 記載の官能基を有するビニルモノマーが、カルボキシル基、水酸基又はグリシジル基のうちいずれか一種を含有するビニルモノマーであることを特徴とする皮膚用粘着剤。

9. 請求項 7 又は 8 記載の皮膚用粘着剤に、架橋剤が前記共重合体 (a) 100 重量部に対して 0.01～2.0 重量部添加されていることを特徴とする皮膚用粘着剤。

10. 請求項 9 記載の架橋剤が、金属キレート化合物、金属アルコラート、酸塩化物、ポリアミン、多官能性イソシアネート及びメラミン樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする皮膚用粘着剤。

11. 前記軟化剤 (b) がミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、オレイン酸エチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、イソオクタン酸セチル、トリ 2-エチルヘキサン酸グリセリル、ジオクタン酸ネオペンチルグリコール、乳酸オクチルドデシル及びリンゴ酸ジイソステアリルよりなる群から選ばれる一種以上であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の皮膚用粘着剤。

12. 請求項 1～11 のいずれかに記載の皮膚用粘着剤に、粘着付与樹脂が前記共重合体 (a) 100 重量部に対して 5～30 重量部添加されていることを特徴とする皮膚用粘着剤。

13. 請求項 1～12 のいずれかに記載の皮膚用粘着剤を基材の少なくとも片面に設けてなることを特徴とする皮膚用テープ又はシート。

14. 請求項 1～12 のいずれかに記載の皮膚用粘着剤において、粘着剤中で皮膚有価物質が溶解状態もしくは分散状態で存在する皮膚用粘着剤を基材の少なくとも片面に設けてなることを特徴とする皮膚用テープ又はシート。

15. 前記皮膚有価物質が、薬物又は化粧品原料であることを特徴とする請求項 14 記載の皮膚用テープ又はシート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09J157/00, A61K9/70, A61K47/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09J157/00, A61K9/70, A61K47/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2002 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2002 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2002 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP 2001-164211 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 16 June, 2001 (16.06.01), Claims; Par. Nos. [0012], [0025] (Family: none) | 1-9 |
| X | JP 2000-001653 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 January, 2000 (07.01.00), Claims; Par. Nos. [0016], [0029] (Family: none) | 1-9 |
| P, X | JP 2001-288438 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 16 October, 2001 (16.10.01), Claims; Par. Nos. [0009], [0020] (Family: none) | 1-9 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
28 October, 2002 (28.10.02)Date of mailing of the international search report
12 November, 2002 (12.11.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08153

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| P, X | JP 2002-121522 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 26 April, 2002 (26.04.02), Claims; Par. Nos. [0013], [0029], [0030] (Family: none) | 1-9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08153

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The matter common to claims 1-15 is "a pressure-sensitive adhesive for the skin characterized by comprising (a) 100 parts by weight of a copolymer which is prepared from an olefinic macromonomer and a vinyl monomer and whose molecular weight (in terms of polystyrene and as determined by gel permeation chromatography (GPC)) has a two-peak distribution (with the proviso that when the copolymer is to be post-cured, the distribution is one before the post cure) and (b) 20 to 250 parts by weight of a softener which is compatible with the copolymer and liquid or pasty at room temperature and has a boiling point of 250 °C or above (with the proviso that when the content of the softener (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 1-9
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08153

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

(b) exceeds 80 parts by weight, the copolymer must be post-cured)" as set forth in claim 1. As a result of partial search, however, the above common matter is disclosed in documents cited in attached sheet and therefore lacks novelty, thus being not considered as a special technical feature as provided for in PCT Rule 13.2.

Additionally, there is no other common matter considered as a special technical feature. Thus, claims 1-15 are not considered as relating to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09J157/00, A61K 9/70, A61K 47/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09J157/00, A61K 9/70, A61K 47/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WP1/L

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | JP 2001-164211 A (積水化学工業株式会社) 2001.06.16, 特許請求の範囲, 段落【0012】【0025】 (ファミリーなし) | 1-9 |
| X | JP 2000-001653 A (積水化学工業株式会社) 2000.01.07, 特許請求の範囲, 段落【0016】【0029】 (ファミリーなし) | 1-9 |
| P, X | JP 2001-288438 A (積水化学工業株式会社) 2001.10.16, 特許請求の範囲, 段落【0009】【002 | 1-9 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.10.02

国際調査報告の発送日

12.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4V 8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

| C (続き) 関連すると認められる文献 | | |
|---------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| P, X | 0】 (ファミリーなし) JP 2002-121522 A (積水化学工業株式会社) 20 02. 04. 26, 特許請求の範囲, 段落【0013】【002 9】【0030】 (ファミリーなし) | 1-9 |

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-15に共通な事項は、請求の範囲1に記載された「(a) オレフィンマクロモノマーとビニルモノマーで構成され、その分子量[ゲルパーミエーションクロマトグラムの(GPC)によるポリスチレン換算]の分布が2峰性を示す(後架橋される場合は、架橋前の分子量の分布)共重合体100重量部、及び(b)該共重合体と相溶可能であり、沸点が250℃以上である常温で液状又はペースト状の軟化剤20~250重量部(但し、80重量部を超える場合は該共重合体が後架橋されることが必須)からなることを特徴とする皮膚用粘着剤」であるが、部分的調査の結果、上記共通の事項は、別紙に記載された各文献に開示されており、新規性を有しておらず、PCT施行規則13.2における特別な技術的特徴であるとはいえない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

請求の範囲1-9

4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

(第Ⅱ欄の続き)

また、他に特別な技術的特徴となりうる共通の事項が存在するものとも認められないから、請求の範囲 1-15 が、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であると認めることができない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)